

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-336675

(P2002-336675A)

(43)公開日 平成14年11月26日(2002.11.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 2 H 0 8 8
	3/02		A 2 H 0 9 0
B 0 8 B 5/00		B 0 8 B 5/00	A 3 B 1 1 6
	7/00		
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 2 F 1/13	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-148194(P2001-148194)

(22)出願日 平成13年5月17日(2001.5.17)

(71)出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72)発明者 溝端 一国雄

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 大日本スクリーン製造株式会社内

(74)代理人 100098291

弁理士 小笠原 史朗

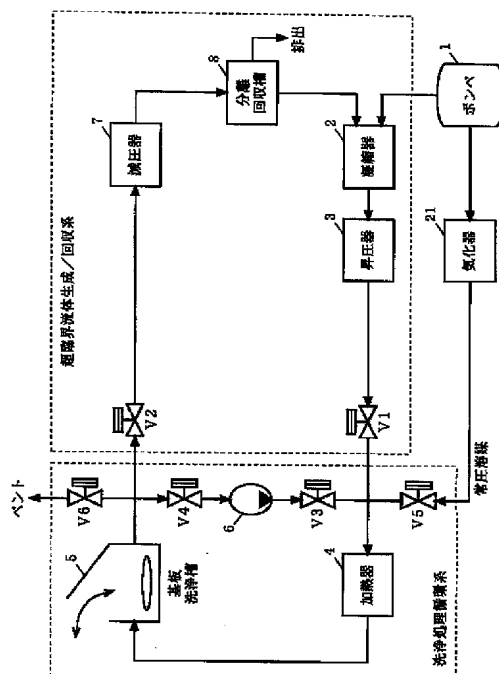
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 高圧処理装置及び方法

## (57)【要約】

【課題】 基板設置時に処理槽内に混入した大気成分を流体生成／回収系に流入させずに、純粋な処理流体を用いて基板処理を行うことが可能な高圧処理装置及び方法を提供する。

【解決手段】 基板の設置のため基板洗浄槽5の扉が開けられると、バルブV1、V2、V3、V4及びV6が閉栓され、バルブV5のみが開栓される。これにより、気体の二酸化炭素が基板洗浄槽5へ供給され、大気成分の混入を防止する槽内パージが行われる。次に、基板洗浄槽5の扉が閉められると同時に、さらにバルブV6が開栓されて基板洗浄槽5のペントラインが形成される。これにより、基板洗浄槽5及び配管内にある気体を二酸化炭素ガスで大気中へ押し出し、万一混入した大気成分が残留しないように槽内パージが行われる。その後、超臨界二酸化炭素によって基板洗浄が行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高压流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理装置であって、  
所定の処理流体を高压状態にして供給する高压流体供給部と、  
前記高压流体供給部から供給された高压流体を、処理槽内に設置された基板と接触させて処理する基板処理部と、  
前記基板処理部での基板処理後の前記高压流体を回収して再利用させる高压流体回収部と、  
前記高压流体と同一成分の雰囲気置換流体を、前記処理槽内へ供給する供給処理部と、  
前記処理槽内の気体を排出する排出処理部とを備え、  
前記処理槽内に基板が設置され密閉されてから前記高压流体が供給されるまで、前記供給処理部が前記雰囲気置換流体を前記処理槽内へ供給すると共に、前記排出処理部が当該雰囲気置換流体の供給によって押し出される前記処理槽内の気体を排出することを特徴とする、高压処理装置。

【請求項 2】 前記供給処理部は、高压状態にされる前の処理流体を前記雰囲気置換流体として供給することを特徴とする、請求項 1 に記載の高压処理装置。

【請求項 3】 超臨界流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理装置であって、  
所定の超臨界流体を供給する超臨界流体供給部と、  
前記超臨界流体供給部から供給された超臨界流体を、処理槽内に設置された基板と接触させて処理する基板処理部と、  
前記基板処理部での基板処理後の前記超臨界流体を回収して再利用させる超臨界流体回収部と、  
前記超臨界流体と同一成分の雰囲気置換流体を、前記処理槽内へ供給する供給処理部と、  
前記処理槽内の気体を排出する排出処理部とを備え、  
前記処理槽内に基板が設置され密閉されてから前記超臨界流体が供給されるまで、前記供給処理部が前記雰囲気置換流体を前記処理槽内へ供給すると共に、前記排出処理部が当該雰囲気置換流体の供給によって押し出される前記処理槽内の気体を排出することを特徴とする、高压処理装置。

【請求項 4】 前記供給処理部は、超臨界状態にされる前の処理流体を前記雰囲気置換流体として供給することを特徴とする、請求項 3 に記載の高压処理装置。

【請求項 5】 さらに、前記処理槽内に基板が設置されて密閉されるまで、前記供給処理部が前記雰囲気置換流体を前記処理槽へ供給することを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の高压処理装置。

【請求項 6】 前記基板処理部は、前記超臨界流体を循環させて基板の処理を行うことを特徴とする、請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高压処理装置。

【請求項 7】 前記供給処理部は、助剤が混合されてい

ない純粋な超臨界流体を供給することを特徴とする、請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の高压処理装置。

【請求項 8】 超臨界流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理方法であって、  
基板を処理するための処理槽内に基板が設置され密閉された後、前記超臨界流体と同一成分の雰囲気置換流体を当該処理槽内へ供給するステップと、  
供給される前記雰囲気置換流体によって押し出される前記処理槽内の気体を排出するステップと、  
所定の超臨界流体を供給するステップと、  
供給された前記超臨界流体を用いて、前記処理槽内に設置された基板を処理するステップと、  
基板処理後の前記超臨界流体を回収して再利用させるステップとを備える、高压処理方法。

【請求項 9】 前記雰囲気置換流体が、超臨界状態にされる前の処理流体であることを特徴とする、請求項 8 に記載の高压処理方法。

【請求項 10】 前記処理槽内に基板が設置されて密閉されるまで、前記雰囲気置換流体を前記処理槽内に供給するステップをさらに備える、請求項 8 又は 9 に記載の高压処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高压状態の処理流体を用いる高压処理装置及び方法に関し、より特定的には、半導体基板、液晶表示装置用ガラス基板の如き FPD (Flat Panel Display) 用基板、フォトリソ用ガラス基板及び光ディスク用基板など（以下、単に「基板」と称する）に、高压流体を供給する当該基板の高压処理装置及び方法、例えば基板に付着した不要物の除去処理等を行う高压処理装置及び方法に関する。また、本発明は、基板表面に付着した水分を除去する乾燥処理や、基板表面に存在する不要な部分を除去する現像処理に用いられる高压処理装置及び方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子部品等が形成された基板の洗浄における脱フロン化の流れに伴い、超臨界二酸化炭素のような低粘度の高压状態の処理流体を剥離液又はリンス液として使用することが注目されている。

【0003】また、近年の半導体デバイスの縮小化（シュリンク）によって、更にデバイスの設計ルール（テクノロジーノード）がより微細化しており、その勢いは更に加速されている。この様な半導体デバイスにおいては、構造上非常に微細な溝（トレンチ）や穴（ホール）の洗浄が必要である。前者はキャパシタ（コンデンサの容量部分）や横配線（平面的な配線）、後者は縦配線（三次元的な配線、横配線と横配線との接続、トランジスタのゲート電極への接続）等である。

【0004】この様な微細な構造では、その幅と深さの

比、いわゆるアスペクト比（縦横比）が非常に大きくなってきており、幅が狭く深い溝や径が小さく深い穴が形成されている。この幅や径がサブミクロンになっていて、そのアスペクト比も 10 を超えるようなものが出現している。このような微細構造をドライエッチング等で半導体基板上に製造した後は、上部の平坦部分のみならず、溝や穴の側壁やその底にレジスト残骸や、ドライエッチングで変質したレジスト、底の金属とレジストの化合物、酸化した金属等の汚染が残っている。

【0005】これらの汚染は、従来、溶液系の薬液によって洗浄されていた。しかし、このような微細な構造では、薬液の侵入及び純水による置換がスムーズにいかず、洗浄不良が生じるようになってきている。また、エッチングされた絶縁物が配線による電気信号の遅延を防止するために、低誘電率の材料（いわゆる Low-k 材）を使用しなくてはならなくなり、薬液によってその特性である低誘電率が悪化するという問題が発生している。その他、配線用の金属が露出している場合は、金属を溶解する薬液が使用できない等の制限も生じている。

【0006】このような、半導体デバイスの微細構造の洗浄に、その特性から超臨界流体が注目されている。ここで、超臨界流体とは、図 3 に示すように、臨界圧力  $P_c$  以上かつ臨界温度  $T_c$  以上（同図網掛け部分）で得られる物質の状態をいう。この超臨界流体は、液体と気体の中間的性質を有するため、精密な洗浄に適しているといえる。すなわち、超臨界流体は、液体に近い密度を持ち溶解性が高いため、有機成分の洗浄に有効であり、気体のように拡散性が優れるため、短時間に均一な洗浄が可能であり、気体のように粘度が低いため、微細な部分の洗浄に適しているのである。

【0007】この超臨界流体に変化させる物質には、二酸化炭素、水、亜酸化窒素、アンモニア、エタノール等が用いられる。そして、二酸化炭素は、臨界圧力  $P_c$  が 7.4 MPa、臨界温度  $T_c$  が約 31℃であり、比較的簡単に超臨界状態が得られること、及び無毒であることから、多く用いられている。

【0008】二酸化炭素の超臨界流体そのものは不活性であるが、二酸化炭素流体はヘキサン程度の溶解力を有しているため、基板表面の水分や油脂分等の除去は容易に行える。また、例えば、半導体基板の汚染の洗浄に使用されるアミン類やフッ化アンモン等を混入させると、ある適当な濃度範囲で多成分系の超臨界流体となり、微細なデバイス構造に容易に侵入して上記の汚染を除去できる。また、汚染と共に混入しているアミン類やフッ化アンモン等を容易に微細デバイス構造より除去可能である。

【0009】また、超臨界流体では、溶液系の薬液のように低誘電率の絶縁物に浸透しても残留しないため、その特性を変化させることが無い。従って、半導体デバイスの微細構造の洗浄に非常に適している。

【0010】上記超臨界流体を用いて基板の洗浄処理を行う装置としては、図 4 に示す構成が考えられる。図 4 に示す高圧処理装置は、液体の二酸化炭素が封入されたボンベ 11 と、凝縮器 12 と、昇圧器 13 と、加熱器 14 と、基板洗浄槽 15 と、減圧器 17 と、分離回収槽 18 と、バルブ V1、V2 とで構成される。

【0011】以下、この構成による高圧処理装置の洗浄動作を簡単に説明する。まず、被洗浄物である基板が、基板洗浄槽 15 内に設置されて密閉される。基板が設置されると、以下の洗浄処理が開始される。最初にボンベ 11 の液化二酸化炭素が、凝縮器 12 へ供給されて液体のまま貯留される。液化二酸化炭素は、昇圧器 13 において臨界圧力  $P_c$  以上の圧力まで昇圧され、さらに加熱器 14 において臨界温度  $T_c$  以上の温度まで加熱されて超臨界二酸化炭素となり、基板洗浄槽 15 へ送られる。基板洗浄槽 15 では、超臨界二酸化炭素と基板とを接触させることで洗浄が行われる。

【0012】基板洗浄後の汚染物質（洗浄によって基板から超臨界二酸化炭素に混入した有機物、無機物、金属、パーティクル、水等）が混じった超臨界二酸化炭素は、減圧器 17 において最終的な減圧がなされて気化された後、分離回収槽 18 において気体の二酸化炭素ガスと汚染物質とに分離される。分離された汚染物質は排出され、二酸化炭素ガスは、回収されて凝縮器 12 で再利用される。以上の洗浄処理が所定の時間繰り返された、基板洗浄が完了する。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の高圧処理装置の構成では、基板を基板洗浄槽 15 内に設置させる際に、扉の開閉部から槽内に大気が混入してしまう。このため、洗浄処理後の超臨界流体を回収／再利用する際に、基板洗浄槽 15 内に混入した大気成分が超臨界流体生成／回収系に流入して、洗浄に用いる超臨界流体の純度を低下させることとなる。

【0014】このような高圧処理装置が半導体基板の洗浄に用いられる場合、基板洗浄槽 15 はクリーンルーム内に設置される。このクリーンルーム内の空気には、 $SO_x$ 、 $NO_x$  の他、シロキサン、ボロン、有機物ペーパー等の各種汚染物質が含まれているためである。

【0015】この純度の低下は、回収されて再利用される二酸化炭素ガスの凝縮温度等の変化による系の不安定要因を招き、超臨界二酸化炭素を用いた基板洗浄の性能を悪化させる原因となる。

【0016】このような問題は、超臨界流体を用いた洗浄方式に限らず、亜臨界流体や、例えばアンモニアによる高圧ガスを用い、密閉処理槽内で基板を現像、洗浄、乾燥等の高圧処理する場合にも同様である。

【0017】ここで、亜臨界流体とは、一般的に図 3 において、臨界点手前の領域にある高圧状態の液体を言う。この領域の流体は、超臨界流体とは、区別される場

合があるが、密度等の物理的性質は連続的に変化するため、物理的な境界は存在しなく、亜臨界流体として使用される場合もある。亜臨界あるいは広義には臨界点近傍の超臨界領域に存在するものは高密度液化ガスとも称する。

【0018】すなわち、このような高压流体を用いる高压処理装置で、処理後の高压処理流体を回収／再利用させると処理性能の悪化を防止する上で、改善の余地があるものであった。

【0019】それ故に、本発明の目的は、基板設置時に処理槽内に混入した大気成分を高压流体生成／回収系に流入させずに、純粋な高压流体を用いて基板処理を行うことが可能な高压処理装置及び方法を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記目的を達成するために、本発明は以下に述べる特徴を有している。第1の発明は、高压流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理装置であって、所定の処理流体を高压状態にして供給する高压流体供給部と、高压流体供給部から供給された高压流体を、処理槽内に設置された基板と接触させて処理する基板処理部と、基板処理部での基板処理後の高压流体を回収して再利用させる高压流体回収部と、高压流体と同一成分の雰囲気置換流体を、処理槽内へ供給する供給処理部と、処理槽内の気体を排出する排出処理部とを備え、処理槽内に基板が設置され密閉されてから高压流体が供給されるまで、供給処理部が雰囲気置換流体を処理槽内へ供給すると共に、排出処理部が当該雰囲気置換流体の供給によって押し出される処理槽内の気体を排出することを特徴とする。

【0021】上記のように、第1の発明によれば、基板が設置される処理槽にベントラインを形成し、処理に用いる高压流体と同一成分の雰囲気置換流体を処理槽へ供給することによって、基板設置時に混入した大気成分を、この流体で押し出す。これにより、処理槽内に混入した大気成分が高压流体回収部へ流入することがない。

【0022】第2の発明は、第1の発明に従属する発明であって、供給処理部は、高压状態にされる前の処理流体を雰囲気置換流体として供給することを特徴とする。

【0023】上記のように、第2の発明によれば、雰囲気置換流体として高压状態にされる前の処理流体を用いる。このことによって、同一成分の雰囲気置換流体が容易に得られる。

【0024】第3の発明は、超臨界流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理装置であって、所定の超臨界流体を供給する超臨界流体供給部と、超臨界流体供給部から供給された超臨界流体を、処理槽内に設置された基板と接触させて処理する基板処理部と、基板処理部での基板処理後の超臨界流体を回収して再利用させる超臨界流体回収部と、超臨界流体と同一成分の雰囲気置換流体

を、処理槽内へ供給する供給処理部と、処理槽内の気体を排出する排出処理部とを備え、処理槽内に基板が設置され密閉されてから超臨界流体が供給されるまで、供給処理部が雰囲気置換流体を処理槽内へ供給すると共に、排出処理部が当該雰囲気置換流体の供給によって押し出される処理槽内の気体を排出することを特徴とする。

【0025】上記のように、第3の発明によれば、基板が設置される処理槽にベントラインを形成し、処理に用いる超臨界流体と同一成分の流体を処理槽へ供給することによって、基板設置時に混入した大気成分をこの流体で押し出す。これにより、処理槽内に混入した大気成分が超臨界流体回収部へ流入することがなくなるため、純度を低下させることなく純粋な超臨界流体を用いて基板処理を行うことができる。

【0026】第4の発明は、第3の発明に従属する発明であって、供給処理部は、超臨界状態にされる前の処理流体を雰囲気置換流体として供給することを特徴とする。

【0027】上記のように、第4の発明によれば、雰囲気置換流体として超臨界状態にされる前の処理流体を用いる。このことによって、同一成分の雰囲気置換流体が容易に得られる。

【0028】第5の発明は、第3及び第4の発明に従属する発明であって、さらに、処理槽内に基板が設置されて密閉されるまで、供給処理部が雰囲気置換流体を処理槽へ供給することを特徴とする。

【0029】上記のように、第5の発明によれば、処理槽の扉が開放されている状態で、処理に用いる超臨界流体と同一成分の流体を処理槽へ供給する。これにより、大気開放状態での洗浄槽内への大気成分混入自体を、事前に防止することができる。

【0030】第6の発明は、第3～第5の発明に従属する発明であって、基板処理部は、超臨界流体を循環させて基板の処理を行うことを特徴とする。

【0031】上記のように、第6の発明によれば、基板の処理に用いる超臨界流体を効率的に使用することができる。

【0032】第7の発明は、第3～第6の発明に従属する発明であって、供給処理部は、助剤が混合されていない純粋な超臨界流体を供給することを特徴とする。

【0033】上記のように、第7の発明によれば、供給処理部は、純粋な流体を供給する。よって、助剤を必要以上に消費しない。

【0034】第8の発明は、超臨界流体を用いて基板に所定の処理を施す高压処理方法であって、基板を処理するための処理槽内に基板が設置され密閉された後、超臨界流体と同一成分の雰囲気置換流体を当該処理槽内へ供給するステップと、供給される雰囲気置換流体によって押し出される処理槽内の気体を排出するステップと、所定の超臨界流体を供給するステップと、供給された超臨

界流体を用いて、処理槽内に設置された基板を処理するステップと、基板処理後の超臨界流体を回収して再利用させるステップとを備える。

【0035】上記のように、第8の発明によれば、基板が設置され密閉された後、処理に用いる超臨界流体と同一成分の流体を処理槽へ供給すると共に、処理槽内の気体を押し出して排出する。これにより、基板設置時に処理槽内に混入した大気成分を排除することができるので、超臨界流体を回収する経路への大気成分の流入を防止でき、純度を低下させることなく純粋な超臨界流体を用いて基板処理を行うことができる。

【0036】第9の発明は、第8の発明に従属する発明であって、雰囲気置換流体が、超臨界状態にされる前の処理流体であることを特徴とする。

【0037】上記のように、第9の発明によれば、雰囲気置換流体として超臨界状態にされる前の処理流体を用いる。このことによって、同一成分の雰囲気置換流体が容易に得られる。

【0038】第10の発明は、第8及び第9の発明に従属する発明であって、処理槽内に基板が設置されて密閉されるまで、雰囲気置換流体を処理槽内に供給するステップをさらに備える。

【0039】上記のように、第10の発明によれば、処理槽の扉が開放されている状態においても、処理に用いる超臨界流体と同一成分の流体を処理槽へ供給する。これにより、大気開放状態での処理槽内への大気成分混入自体を、事前に防止することができる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。本発明の高圧処理装置における処理とは、例えばレジストが付着した半導体基板のように汚染物質が付着している被処理体から、汚染物質を剥離・除去する洗浄処理が代表例としてあげられる。また、被処理体としての基板は、半導体基板に限定されず、金属、プラスチック、セラミック等の各種基材の上に、異種物質の非連続又は連続層が形成もしくは残留しているようなものが含まれる。

【0041】図1は、本発明の一実施形態に係る高圧処理装置の構成を示すブロック図である。図1において、本実施形態に係る高圧処理装置は、ポンプ1と、凝縮器2と、昇圧器3と、加熱器4と、基板洗浄槽5と、減圧器7と、分離回収槽8と、バルブV1～V6と、循環用ポンプ6と、気化器21とで構成される。

【0042】まず、本実施形態の高圧処理装置の各構成を説明する。ポンプ1には、基板の洗浄に用いられる液化状の二酸化炭素が封入されている。凝縮器2は、分離回収槽8から供給される気体の二酸化炭素を冷却して液化させる。昇圧器3は、凝縮器2で液化された液化二酸化炭素を、臨界圧力 $P_c$ 以上の所定の圧力まで昇圧させる。加熱器4は、昇圧器3で昇圧された液化二酸化炭素

を、臨界温度 $T_c$ 以上の所定の温度まで加熱する。これにより、液化二酸化炭素が超臨界流体へ変化する(図3を参照)。この超臨界二酸化炭素が、本発明に適用可能な高圧状態の処理流体の1つに相当する。

【0043】処理槽としての基板洗浄槽5では、生成された超臨界二酸化炭素を用いて基板が洗浄される。減圧器7は、基板洗浄槽5において洗浄処理が終わった超臨界二酸化炭素を、減圧によって気化させる。分離回収槽8では、減圧器7で気化された二酸化炭素ガスと汚染物質とが分離されると共に、二酸化炭素ガスが再び凝縮器2へ供給される。

【0044】バルブV1、V2は、超臨界流体生成/回収系と洗浄処理循環系とを分離させるために用いられるバルブである。バルブV1は、昇圧器3の二次側と加熱器4の一次側とを接続する配管上に設けられる。バルブV2は、基板洗浄槽5の二次側と減圧器7の一次側とを接続する配管上に設けられる。

【0045】バルブV3、V4は、洗浄処理循環系を形成するために用いられるバルブである。バルブV3は、循環用ポンプ6の排出口と加熱器4の一次側とを接続する配管上に設けられる。バルブV4は、基板洗浄槽5の二次側と循環用ポンプ6の吸入口とを接続する配管上に設けられる。

【0046】バルブV5、V6は、基板洗浄槽5内をパージ(雰囲気置換)させるために用いられるバルブである。バルブV5は、ポンプ1と気化器21を介して基板洗浄槽5の一次側とを接続する配管上に設けられる。バルブV6は、基板洗浄槽5の二次側を大気中に開放させる配管上に設けられる。

【0047】ここで、ポンプ1からバルブV1を介して基板洗浄槽5に至る配管系が本発明の高圧流体の供給部に相当し、ポンプ1からバルブV5を介して基板洗浄槽5までの配管系が供給処理部に相当し、基板洗浄槽5からバルブV6を経て大気中に開放される配管系が排出処理部に相当する。そして、基板洗浄槽5が基板処理部を構成し、基板洗浄槽5からバルブV2を介して凝縮器2に至る配管系が回収部を構成する。

【0048】次に、この構成による本実施形態に係る高圧処理装置で行われる高圧処理、すなわち基板の洗浄動作を説明する。なお、本実施形態では、処理流体として二酸化炭素を用いた場合を説明するが、その他、亜酸化窒素、アルコール、エタノール、水等の超臨界流体の状態へ変化する物質であってもよい。また、本実施形態の基板洗浄槽に用いられる基板洗浄方式は、複数の基板を同時に洗浄するバッチ方式又は枚葉方式のいずれであってもよい。

【0049】まず、被洗浄物である基板が基板洗浄槽5内に設置される。基板が設置されると、バルブV1、V2、V3、V4及びV6が閉栓、バルブV5のみが開栓される(ステップS21)。

【0050】最初に、処理流体として用いられる二酸化炭素はポンペ1内に5〜6MPaの圧力で液体状流体として貯留されており、この液化二酸化炭素が図示しないポンプによりポンペ1から取り出され気化器21に送られて気化される。バルブV5の開栓によって、気化された二酸化炭素ガスが基板洗浄槽5へ雰囲気置換として供給される（ステップS22）。

【0051】このように、本発明では、まず基板洗浄槽5の扉が開いている状態で、洗浄に用いる超臨界二酸化炭素と同一成分の処理流体、すなわち昇圧や加熱することなく二酸化炭素ガスを雰囲気置換流体として供給することによって、基板洗浄槽5内への大気成分の混入を防止する（開放槽内パージ）。

【0052】次に、基板が設置され基板洗浄槽5の扉が閉められると同時に、さらにバルブV6が開栓される（ステップS23）。このバルブV6の開栓によって、ポンペ1→基板洗浄槽5→大気開放という経路（ベントライン）が形成され、二酸化炭素ガスが継続して供給される（ステップS24）。

【0053】このように、本発明では、基板洗浄槽5の扉が閉められた状態で二酸化炭素ガスを継続して供給することによって、基板洗浄槽5及び配管内にある気体を大気中へ押し出し（すなわち、基板洗浄槽5及び配管内にある気体を二酸化炭素ガスで置換し）、万一混入した大気成分が残留しないように雰囲気置換する（密閉槽内パージ）。

【0054】混入した大気成分が押し出されて、基板洗浄槽5及び配管内が二酸化炭素ガスのみで満たされると、バルブV5、V6が開栓され、バルブV1、V2が開栓されて、超臨界流体生成／回収系が形成される（ステップS25）。超臨界流体生成／回収系が形成されると、ポンペ1から液化二酸化炭素が凝縮器2へ供給される。

【0055】凝縮器2で液体として貯蔵される液化二酸化炭素は、昇圧器3において臨界圧力 $P_c$ 以上の圧力まで昇圧され、さらに加熱器4において臨界温度 $T_c$ 以上の所定の温度まで加熱されて超臨界流体となり、基板洗浄槽5へ順次送られる（以上ステップS25）。

【0056】ここで、所定の圧力及び温度は、洗浄対象である基板の種類や所望する洗浄性能に基づいて、自由に設定することが可能である。そして、基板洗浄槽5では、この高圧状態の超臨界二酸化炭素によって基板の洗浄が行われる。

【0057】超臨界流体生成／回収系（加熱器4の二次側から減圧器7の一次側までの間）が超臨界二酸化炭素で満たされると、バルブV1、V2の開栓、バルブV3、V4の開栓及び循環用ポンプ6の動作ONによって、超臨界二酸化炭素を所定の時間だけ洗浄処理循環系で循環させて基板の洗浄が行われる（ステップS26）。

【0058】この基板の循環洗浄は、超臨界二酸化炭素の消費を抑え、有効利用させるために行われる。これによって、ランニングコストの低減が達成され、より経済的な処理が可能となる。なお、洗浄対象となる基板によっては、超臨界二酸化炭素に助剤（レジスト剥離のためのアミンやフッ化アンモン等の薬液）を基板洗浄槽5直前の配管上で混合させて洗浄が行われる場合があるが、本発明では、助剤が混合されていない純粋な二酸化炭素ガスによって各槽内パージが行われる。

【0059】基板の洗浄が終わると、バルブV2が開栓されて超臨界二酸化炭素の回収／再利用が行われる（ステップS27）。基板洗浄によって汚染物質が混じった高圧状態の超臨界二酸化炭素は、減圧器7において減圧されて気化された後、分離回収槽8において気体の二酸化炭素と汚染物質とに分離される。分離された汚染物質は排出され、二酸化炭素ガスは、回収されて凝縮器2で再利用される。例えば、この減圧器7は、超臨界二酸化炭素を約80℃以上に維持し、圧力を15MPaから6MPaに減圧することで気体の二酸化炭素とする。

【0060】超臨界二酸化炭素の回収が完了すると、バルブ2、V3、V4が開栓され、バルブV5、V6が開栓されて、基板洗浄槽5内に再び二酸化炭素ガスが供給される（密閉槽内パージ）（ステップS28）。そして、基板洗浄槽5内に設置された基板の取り出しは、バルブV6が開栓され、基板洗浄槽5内への大気成分の混入が防止された状態（開放槽内パージ）で行われる（ステップS29）。

【0061】その後、基板が基板洗浄槽5から取り出されて扉が閉められると、バルブV5が開栓されて処理が終了する（ステップS30）。なお、引き続き別の基板を洗浄する場合には、ステップS29の終了後にステップS23へ戻って、上述した処理を繰り返せばよい。

【0062】以上のように、本発明の一実施形態に係る高圧処理装置及び方法は、基板の設置時に、洗浄に用いる超臨界流体と同一成分の流体を基板洗浄槽5へ供給することによって、大気開放状態での基板洗浄槽5内への大気成分混入を防止する（開放槽内パージ）。さらに、密閉された基板洗浄槽5にベントラインを形成して流体を基板洗浄槽5へ供給することによって、万一混入した大気成分をこの雰囲気置換流体で押し出す（密閉槽内パージ）。これにより、基板設置時に基板洗浄槽5内に混入した大気成分が超臨界流体生成／回収系に流入することがなくなるため、純度を低下させることなく純粋な超臨界流体を用いて基板洗浄を行うことができる。

【0063】なお、本発明は、上述した実施例及び変形例に限定されるものではなく、以下のように他の形態でも実施することができる。

【0064】（1）上記実施形態では、基板洗浄槽5の扉が開いている状態で二酸化炭素ガスを供給することによって、基板洗浄槽5内への大気成分の混入防止処理

(開放槽内パージ)をまず行った(ステップS21, S22)。しかし、この処理を行うことなく、基板洗浄槽5の扉が閉められた状態で二酸化炭素ガスを供給することによって、基板洗浄槽5及び配管内にある気体を大気中へ押し出し、混入した大気成分が残留しないようにする処理(密閉槽内パージ)だけを行ってもよい。この場合でも、上述した効果を奏することができる。

【0065】(2)また、上記実施形態では、槽内パージを行うことで基板洗浄槽5及び配管内にある気体を大気中に押し出すようにしているが、バルブV3, V4及び循環用ポンプ6で構成される洗浄処理循環系と、バルブV6を介して配管内にある気体を大気中に押し出すようにしてもよい。

【0066】(3)また、上記実施形態では、基板洗浄槽5及び配管内にある気体を大気中へ押し出すための専用のバルブV6を設けた場合を説明したが、気体を排出できる経路が別に存在すれば(例えば、分離回収槽8の排出経路)、このバルブV6による排出経路を個別に設ける必要はない。

【0067】(4)また、上記実施形態では、超臨界二酸化炭素の有効利用のため、バルブV3, V4及び循環用ポンプ6を用いて洗浄処理循環系を構成し、超臨界二酸化炭素を所定の期間だけ循環させて基板の洗浄を行うようにしている。しかし、洗浄処理循環系を構成することなく、超臨界流体生成/回収系だけで基板洗浄を行うようにしてもよい。

【0068】(5)さらに、各バルブV1~V6の設置場所は、上記実施形態で説明した位置に限られず、上述したベントラインが形成できる配置であれば他の位置に設けても構わない。

【0069】(6)また、上記実施形態において基板洗浄槽5の下流側に減圧器7を配置して、超臨界流体を気化した後、分離回収槽8に送出する構成としているが、分離回収槽8において減圧した後、気液分離するよう構成してもよい。

【0070】(7)また、上記高圧処理装置は、基板洗浄について説明したが、これに限られず、高圧流体と高圧流体以外の薬液を用いて、基板上から不要な物質を除去する乾燥や現像処理等は、全て本発明の高圧処理の対象とすることができる。すなわち、基板洗浄槽5にリンス洗浄(水洗)後の基板を搬入設置する。この基板洗浄槽5内で基板に付着した水分を超臨界又は亜臨界状態にある高圧状態の処理流体中に溶解し除去する。この後、処理流体は、上記実施形態と同様に回収され再利用される。

【0071】また、基板現像は、レジストパターン形成済みのシリコンウェハを、基板洗浄槽5に搬入設置する。この基板洗浄槽5内で基板上のレジストパターンを

超臨界又は亜臨界状態にある高圧状態の処理流体で現像する。

【0072】(8)また、基板の処理動作は、現像処理、洗浄処理、乾燥処理を単独で実施する場合に限られるものではなく、現像処理が終了した基板に対して乾燥処理を引き続き行うように実施してもよい。また、乾燥処理が終了した基板に対して引き続き洗浄処理を行うように実施してもよい。

【0073】(9)また、上記実施形態において、処理流体は基板洗浄槽5に超臨界流体として供給されるが、基板洗浄槽5に供給される所定の高圧状態とは1MPa以上の圧力の流体である。好ましくは、高密度、高溶解性、低粘度、高拡散性の性質が認められる流体である。高圧流体を用いるのは、拡散係数が高く、溶解した汚染物質を媒体中に分散することができるためであり、より高圧にして超臨界流体として場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって微細なパターン部分にもより一層浸透することができるようになるためである。また、高圧流体も密度は液体に近く、気体に比べて遙に大量の添加剤(薬液)を含むことができる。

【0074】さらに好ましいものは、超臨界状態又は亜臨界状態の流体である。洗浄並びに洗浄後のリンス工程や乾燥・現像工程等は、5~30MPaの亜臨界(高圧流体)又は超臨界流体を用いることが好ましく、より好ましくは7.1~20MPa下でこれらの処理を行うことである。

【0075】その他、特許請求の範囲に記載された技術的事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る高圧処理装置の構成を示すブロック図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る高圧処理方法の手順を示すフローチャートである。

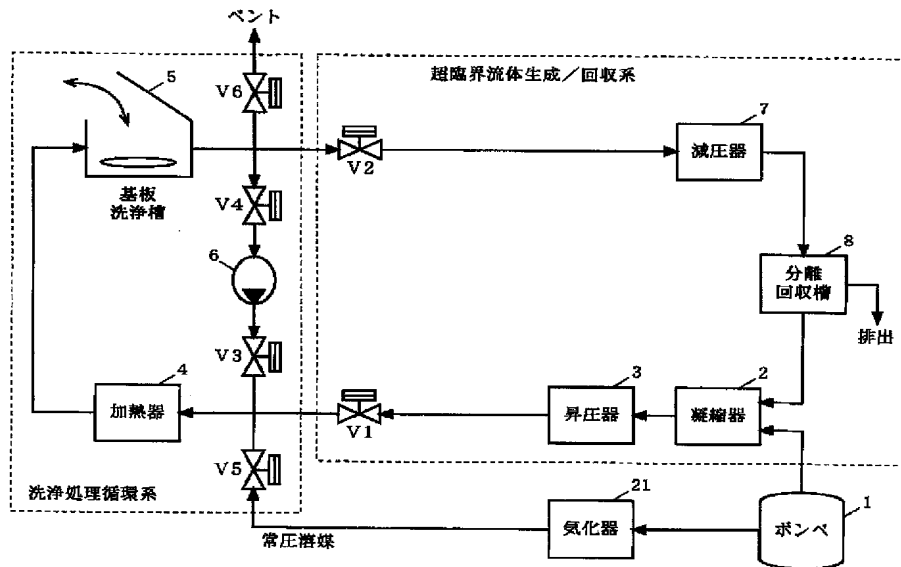
【図3】超臨界流体を説明する図である。

【図4】超臨界流体を用いて基板洗浄を行う従来装置の構成の一例を示すブロック図である。

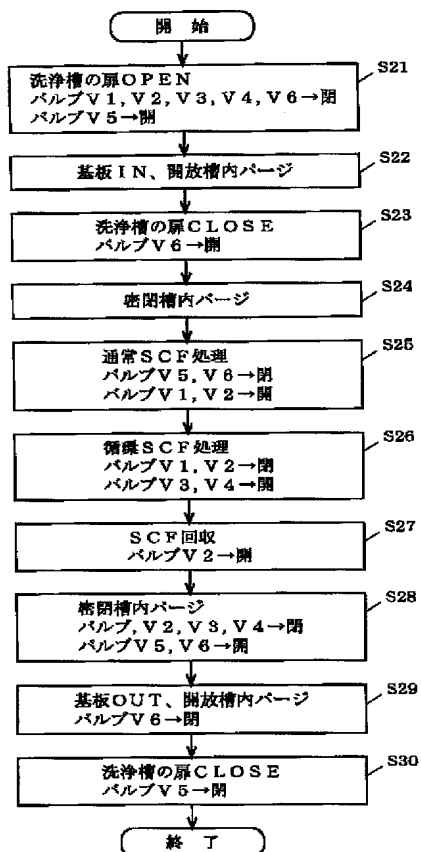
#### 【符号の説明】

- 1, 11...ポンプ
- 2, 12...凝縮器
- 3, 13...昇圧器
- 4, 14...加熱器
- 5, 15...基板洗浄槽
- 6...循環用ポンプ
- 7, 17...減圧器
- 8, 18...分離回収槽
- 21...気化器
- V1~V6...バルブ

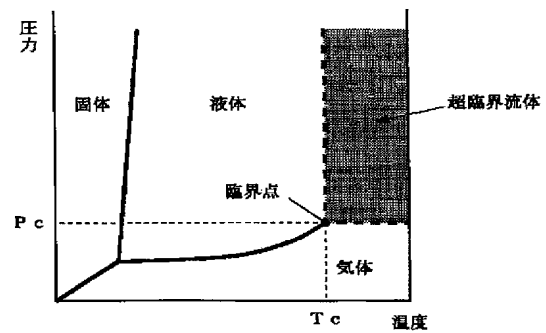
【図1】



【図2】

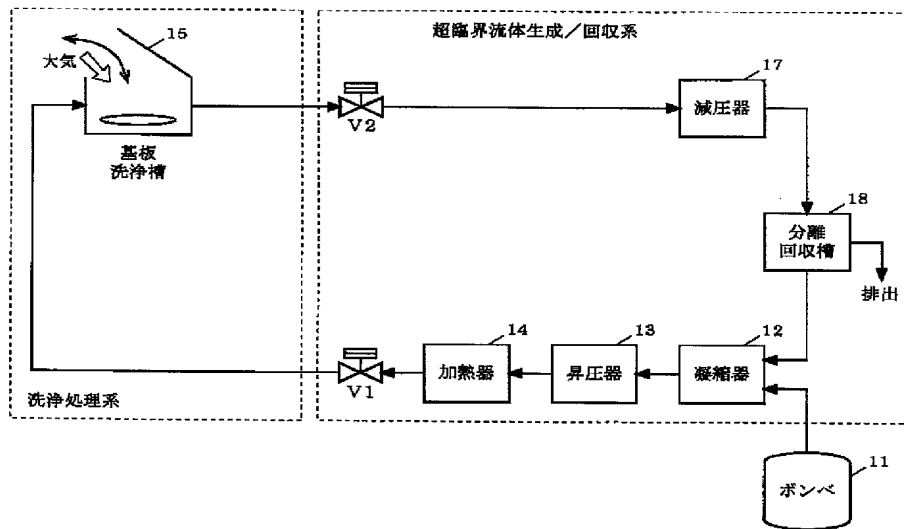


【図3】





【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 F 1/1333

H 0 1 L 21/304

識別記号

5 0 0

6 4 1

F I

G 0 2 F 1/1333

H 0 1 L 21/304

テーマコード(参考)

5 0 0

6 4 1

(72) 発明者 村岡 祐介

京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神  
北町 1 番地の 1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

(72) 発明者 斉藤 公統

京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神  
北町 1 番地の 1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

(72) 発明者 北門 龍治

京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神  
北町 1 番地の 1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

(72) 発明者 井上 陽一

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 坂下 由彦

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 渡邊 克充

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 山形 昌弘

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

F ターム(参考) 2H088 FA21 HA01

2H090 JC19

3B116 AA01 AB02 BB02 BB72 BB88

BB90 CD11 CD22

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成17年3月17日(2005.3.17)

【公開番号】特開2002-336675(P2002-336675A)  
 【公開日】平成14年11月26日(2002.11.26)  
 【出願番号】特願2001-148194(P2001-148194)  
 【国際特許分類第7版】

B 0 1 J     3/00  
 B 0 1 J     3/02  
 B 0 8 B     5/00  
 B 0 8 B     7/00  
 G 0 2 F     1/13  
 G 0 2 F     1/1333  
 H 0 1 L     21/304

【F I】

B 0 1 J     3/00             A  
 B 0 1 J     3/02             A  
 B 0 8 B     5/00             A  
 B 0 8 B     7/00  
 G 0 2 F     1/13           1 0 1  
 G 0 2 F     1/1333        5 0 0  
 H 0 1 L     21/304        6 4 1

【手続補正書】  
 【提出日】平成16年4月12日(2004.4.12)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0012  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】

【0012】

基板洗浄後の汚染物質（洗浄によって基板から超臨界二酸化炭素に混入した有機物、無機物、金属、パーティクル、水等）が混じった超臨界二酸化炭素は、減圧器17において最終的な減圧がなされて気化された後、分離回収槽18において気体の二酸化炭素ガスと汚染物質とに分離される。分離された汚染物質は排出され、二酸化炭素ガスは、回収されて凝縮器12で再利用される。以上の洗浄処理が所定の時間繰り返されて、基板洗浄が完了する。

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0060  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】

【0060】

超臨界二酸化炭素の回収が完了すると、バルブV2, V3, V4が閉栓され、バルブV5, V6が開栓されて、基板洗浄槽5内に再び二酸化炭素ガスが供給される（密閉槽内パージ）（ステップS28）。そして、基板洗浄槽5内に設置された基板の取り出しは、バルブV6が閉栓され、基板洗浄槽5内への大気成分の混入が防止された状態（開放槽内パージ）で行われる（ステップS29）。